

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

09674047  
Translation  
1781

#5

6

Applicant's or agent's file reference NAE19970529PC	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/02544	International filing date (day/month/year) 15 April 1999 (15.04.99)	Priority date (day/month/year) 27 April 1998 (27.04.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 21/26		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input checked="" type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 18 November 1999 (18.11.99)	Date of completion of this report 18 July 2000 (18.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/02544

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-9, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-7, filed with the letter of 06 June 2000 (06.06.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 8-10
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02544

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

1. The subject matter of Claims 1 to 7 appears to meet the requirements of Article 123(2).

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02544

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

2. Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 359 286.

3. The subject matter of Claims 1 to 7 appears to meet the requirements of PCT Article 33(2) since the specific combination of a noble metal gauze catalyst, a special catalyst for decomposing  $N_2O$  and a heat-exchanger in this sequence in a reactor is not disclosed.

4. The subject matter of Claims 1 to 7 appears to meet the requirements of PCT Article 33(3). D1 is considered the closest prior art since it describes (page 3, lines 14 to 37, and Figure 2) a reactor for the catalytic oxidation of ammonia to form nitrogen oxides, containing, in succession in the direction of flow, a noble metal gauze catalyst and a heat-exchanger. A (metal or metallic oxide) catalyst can be used for decomposing  $N_2O$  in order to reduce the retention time. The D1 reactor differs from the reactor as per Claim 1 in that D1 does not indicate that the catalyst is to be used between the noble metal gauze catalyst and the heat-exchanger.

Furthermore, the type of catalyst is not specified. The object is to devise a method which can also be integrated in existing plants, the intention being to dispense with additional heating and cooling steps for the waste gas.

Although the catalysts as per the application are known per se (cf. description), the prior art does not suggest using such catalysts in a reactor between the noble metal gauze catalyst and heat-exchanger in order to achieve the above object. Therefore the subject matter of Claims 1 to 7 appears to involve an inventive step.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02544

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI.

5. Reference is made to the following document:

WO 99/07638 (family document of DE-A-198 05 202).

That document would have to be taken into consideration in a subsequent regional or European phase.

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 20 JUL 2000

WIPO PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>NAE19970529PC</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/02544</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/04/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>27/04/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C01B21/26</b>		
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>18/11/1999</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>18.07.2000</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Munro, B</b>  Tel. Nr. +49 89 2399 8529  

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/02544

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-9                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-7                      eingegangen am                      06/06/2000    mit Schreiben vom                      06/06/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung,                      Seiten:  
☒ Ansprüche,                      Nr.:                      8-10  
☐ Zeichnungen,                      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	-
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	-
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	-

### 2. Unterlagen und Erklärungen

sieh Beiblatt



**VI. Bestimmte angeführte Unterlagen**

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)  
und / oder
2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)  
**siehe Beiblatt**

## **Abschnitt I**

1. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 scheint die Erfordernisse des Artikels 123(2) zu erfüllen.

## **Abschnitt V**

2. Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP-A-0 359 286

3. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 scheint die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT zu erfüllen, weil die spezifische Kombination eines Edelmetallnetz-katalysators, eines bestimmten Katalysators zur Zersetzung von  $N_2O$  und eines Wärmetauschers in dieser Reihenfolge in einem Reaktor, nicht offenbart wird.
4. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 scheint die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT zu erfüllen. Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen, weil D1 (Seite 3, Zeilen 14-37 und Bild 2) einen Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden beschreibt, der in Flußrichtung aufeinander folgend einen Edelmetallnetz-katalysator und einen Wärmetauscher enthält, wobei ein Katalysator (Metall bzw. Metalloxid) zur Zersetzung von  $N_2O$  eingesetzt werden kann, um die Retentionszeit zu reduzieren. Der Reaktor gemäß D1 unterscheidet sich von dem Reaktor gemäß Anspruch 1 dadurch, daß D1 nicht zu entnehmen ist, daß der Katalysator zwischen dem Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher einzusetzen ist. Weiterhin, wird die Art des Katalysator nicht spezifiziert.  
Die Aufgabe besteht darin ein Verfahren bereitzustellen, das auch in bestehenden Anlagen integriert werden kann, wobei zusätzliche Aufheizungs- und Abkühlungsschritte für das Abgas vermieden werden sollen.  
Obwohl die Katalysatoren gemäß der Anmeldung an sich bekannt sind (siehe Beschreibung), gibt es keinen Hinweis im Stand der Technik solche Katalysatoren in einem Reaktor zwischen Edelmetallnetz-katalysator und Wärmetauscher einzusetzen, um die obenerwähnte Aufgabe zu lösen.  
Daher scheint der Gegenstand der Ansprüche 1-7 auf einer erfinderischen

Tätigkeit zu beruhen.

## **Abschnitt VI**

5. Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

WO 99/07638 (Familiendokument von DE-A-198 05 202).

Dieses Dokument wäre in einer nachfolgenden regionalen bzw. europäischen Phase zu berücksichtigen.

- 10 -

### Patentansprüche

5

1. Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetz-katalysator und einen Wärmetauscher enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  angeordnet ist, der herstellbar ist durch Vereinigen von  $CuAl_2O_4$  mit Zinn, Blei und/oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form, und anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar.

15

2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Edelmetallnetz-katalysator und dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  ein Edelmetallrückgewinnungsnetz angeordnet ist.

20

3. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  als Festbett in einer Schicht mit einer Höhe von 2 bis 50 cm angeordnet ist.

25

4. Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfassend in dieser Reihenfolge

30

- einen Reaktor gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
- eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem wäßrigen Medium und gegebenenfalls
- eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

- 1 -

5. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak in einem Reaktor, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetz-katalysator und einen Wärmetauscher enthält, erhaltenen Gasgemisch an einem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , der zwischen dem Edelmetallkatalysator und dem Wärmetauscher angeordnet ist, so daß das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasgemisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kontaktiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  herstellbar ist durch Vereinigen von  $CuAl_2O_4$  mit Zinn, Blei oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit an dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kleiner als 0,1 s ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung von  $N_2O$  bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950°C und/oder bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar durchgeführt wird.

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter  
Bardehle, Pagenberg, Dost,  
Altenburg, Geissler, Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim Mannheim  
ALLEMAGNE

9. JULI 1999

Frist:

Bear.:

IMPORTANT NOTIFICATION

Date of mailing (day/month/year) 30 June 1999 (30.06.99)	
Applicant's or agent's file reference NAE19970529PC	
International application No. PCT/EP99/02544	International filing date (day/month/year) 15 April 1993 (15.04.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 1998 (27.04.98)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 1998 (27.04.98)	198 19 882.5	DE	14 June 1999 (14.06.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Céline Faust



Telephone No. (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 20 December 1999 (20.12.99)	
International application No. PCT/EP99/02544	Applicant's or agent's file reference NAE19970529PC
International filing date (day/month/year) 15 April 1999 (15.04.99)	Priority date (day/month/year) 27 April 1998 (27.04.98)
Applicant SCHUMACHER, Volker et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

18 November 1999 (18.11.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Lindner

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C01B 21/26</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55621</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. November 1999 (04.11.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02544  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. April 1999 (15.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 19 882.5      27. April 1998 (27.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHUMACHER, Volker [DE/DE]; Auf der Höhe 34, D-67227 Frankenthal (DE). BÜRGER, Gert [DE/DE]; Höferstrasse 16, D-68199 Mannheim (DE). FETZER, Thomas [DE/DE]; Wormser Landstrasse 144, D-67346 Speyer (DE). BAIER, Michael [DE/DE]; Berliner Strasse 14, D-68161 Mannheim (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF N <sub>2</sub> O.  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN ZERSETZUNG VON N <sub>2</sub> O  <b>(57) Abstract</b> <p>In the reactor for the catalytic oxidation of ammonia into nitrogen oxides, which in the direction of flow contains, in this order, a precious-metal gauze catalyst and a heat exchanger, a catalyst for the decomposition of N<sub>2</sub>O is positioned between the precious-metal gauze catalyst and the heat exchanger. According to said method for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in a gaseous mixture obtained during the production of nitric acid by catalytic oxidation of ammonia, on a catalyst intended for the decomposition of N<sub>2</sub>O, the hot gas mixture obtained as a result of the catalytic oxidation of ammonia is brought into contact with the catalyst used for the decomposition of N<sub>2</sub>O before being cooled.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Im Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetzkatalsator und einen Wärmetauscher enthält, ist zwischen dem Edelmetallnetzkatalsator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O angeordnet. Im Verfahren zur katalytischen Zersetzung von N<sub>2</sub>O in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasgemisch an einem Katalysator zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O wird das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasgemisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O kontaktiert.</p>		



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

---

## Verfahren zur katalytischen Zersetzung von $N_2O$

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasgemisch. Die Erfindung betrifft weiterhin einen zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Reaktor.

15

Bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren wird Ammoniak an einem edelmetallhaltigen Katalysator mit Sauerstoff zu Stickoxiden umgesetzt, die anschließend in Wasser absorbiert werden. Dabei werden Ammoniak und Sauerstoff beziehungsweise Luft in einem Reaktor bei

20 Temperaturen im Bereich von 800 bis 955°C an einem edelmetallhaltigen Katalysatornetz umgesetzt. Das Katalysatornetz enthält dabei als aktive Metalle in der Regel Platin und Rhodium. Bei der katalytischen Umsetzung wird Ammoniak zunächst zu Stickstoffmonoxid oxidiert, das anschließend mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid beziehungsweise Distickstofftetroxid weiteroxidiert wird. Das

25 erhaltene Gasgemisch wird nach Abkühlen in einen Absorptionsturm geführt, in dem Stickstoffdioxid in Wasser absorbiert und zu Salpetersäure umgesetzt wird. Der Reaktor für die katalytische Verbrennung von Ammoniak enthält ferner hinter dem Katalysatornetz ein sogenanntes Rückgewinnungsnetz, um bei den hohen Umsetzungstemperaturen verdampfte Katalysatormetalle abzuscheiden und damit

30 zurückzugewinnen. In Flußrichtung hinter dem Rückgewinnungsnetz ist ein Wärmetauscher angeordnet, mit dem das erhaltene Gasgemisch abgekühlt wird. Die Absorption wird außerhalb des eigentlichen Reaktors in einer getrennten Absorptionskolonne durchgeführt.

Die Verbrennung und die Absorption können auf einem einheitlichen Druckniveau durchgeführt werden. Dabei kann bei einem mittleren Druck von etwa 230 bis 600 kPa oder bei einem hohen Druck von etwa 700 bis 1100 kPa gearbeitet werden. Bei einem Verfahren mit zwei Druckstufen wird die Absorption bei einem höheren  
5 Druck als die Verbrennung durchgeführt. Bei der Verbrennung beträgt der Druck dabei etwa 400 bis 600 kPa und bei der Absorption etwa 900 bis 1400 kPa.

Eine Übersicht über das Ostwald-Verfahren findet sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 17, Seiten 293 bis 339  
10 (1991).

Bei der Verbrennung von Ammoniak wird neben Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid beziehungsweise Distickstofftetroxid in der Regel auch  $N_2O$  (Distickstoffmonoxid) als Nebenprodukt gebildet. Im Gegensatz zu den anderen gebildeten  
15 Stickoxiden wird  $N_2O$  im Laufe des Absorptionsverfahrens nicht vom Wasser absorbiert. Wird keine weitere Stufe zur Entfernung von  $N_2O$  vorgesehen, so kann es in einer Konzentration von etwa 500 bis 3000 ppm im Abgas in die Umgebung gelangen.

20 Da  $N_2O$  als Treibhausgas gilt und am Abbau der Ozonschicht beteiligt ist, ist eine möglichst weitgehende Entfernung aus dem Abgas wünschenswert. Mehrere Verfahren zur Entfernung von  $N_2O$  aus Abgasströmen sind beschrieben.

In der DE-A-195 33 715 ist ein Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus einem  
25 Gasstrom beschrieben, bei dem die Stickoxide außer  $N_2O$  in einem Absorptionsmittel absorbiert werden und anschließend verbleibendes  $N_2O$  in einem Spaltreaktor katalytisch bei Temperaturen von 700 bis 800°C zersetzt wird. Da bei dieser Zersetzung Stickoxide gebildet werden können, kann sich eine selektive katalytische Reduktion (SCR) anschließen.

In US 5,478,549 ist ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure nach Ostwald beschrieben, bei dem der Gehalt an  $N_2O$  dadurch vermindert wird, daß nach der Oxidation der Gasstrom bei einer Temperatur von mindestens  $600^\circ C$  über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid geführt wird. Die genaue Lage des Katalysator-  
5 betts ist jedoch nicht angegeben. Es wird nur ausgeführt, daß Zirkoniumoxid in Form zylindrischer Pellets unterhalb des Rückgewinnungsnetzes angeordnet ist. Die Raumgeschwindigkeit im Reaktor beträgt  $30.000\ h^{-1}$  bei 4 bar und  $600^\circ C$ .

In der EP-B 0 359 286 ist ein Verfahren zur Reduktion von  $N_2O$  beschrieben. Dazu  
10 wird ein Reaktor zur Durchführung des Ostwald-Verfahrens derart modifiziert, daß die nach der katalytischen Verbrennung erhaltenen Gase vor der Abkühlung durch den Wärmetauscher einer Retentionszeit von 0,1 bis 3 Sekunden ausgesetzt sind. Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Katalysator zur selektiven Zersetzung von  $N_2O$  vorgesehen werden.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren, wobei der  $N_2O$ -Gehalt der Abgase möglichst effektiv und mit geringem Aufwand vermindert werden kann. Das Verfahren soll auch in bestehende Anlagen integriert  
20 werden können und vorzugsweise den Anteil an Wertprodukt erhöhen. Zudem sollen zusätzliche Aufheizungs- und Abkühlungsschritte für das Abgas vermieden werden, so daß die Entfernung von  $N_2O$  wirtschaftlich durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Reaktor für die katalytische  
25 Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetz-katalysator und einen Wärmetauscher enthält, wobei zwischen dem Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  angeordnet ist.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasgemisch an einem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , wobei das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasgemisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kontaktiert wird.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß  $N_2O$  direkt im Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak umgesetzt werden kann, wenn ein geeigneter Katalysator zwischen dem Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher angeordnet ist. Dadurch wird als Nebenprodukt gebildetes  $N_2O$  unmittelbar nach der Entstehung zersetzt. Die Zersetzung erfolgt dabei auf dem Temperaturniveau, das bei der katalytischen Oxidation von Ammoniak vorliegt. Eine Erwärmung oder ein Abkühlen des gasförmigen Reaktionsgemisches ist somit nicht notwendig. Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  wird direkt im Reaktor angeordnet, vorzugsweise zwischen einem nach dem Edelmetallkatalysator angeordneten Edelmetallrückgewinnungsnetz und dem Wärmetauscher. Üblicherweise sind Reaktoren für das Ostwald-Verfahren mit einem Einsatz zur Aufnahme des Edelmetallkatalysators und des Edelmetallrückgewinnungsnetzes versehen. Diese Reaktoren können einfach modifiziert werden, indem zusätzlich eine Aufnahmeeinrichtung für den  $N_2O$ -Zersetzungs-katalysator vorgesehen wird.

Die geringe erforderliche Höhe des erfindungsgemäßen Katalysatorbetts erlaubt den Einbau in bestehende Reaktoren ohne größere Umbauten der Reaktoren. Damit können bestehende Reaktoren modifiziert werden, um das erfindungsgemäße Verfahren durchführen zu können, ohne daß ein Austausch des Reaktors notwendig ist. Die Durchführung des Ostwald-Verfahrens kann dabei auf einem Druckniveau oder auf zwei Druckniveaus durchgeführt werden, wie es vorstehend beschrieben ist. Die Höhe des Katalysatorbetts beträgt vorzugsweise 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 10 cm. Die Verweilzeit am Katalysator ist im Betrieb vorzugsweise kleiner als 0,1 s. Damit ist der Druckabfall durch den Einbau des Katalysators sehr gering, es

kann mit einer kleinen Menge an Katalysator gearbeitet werden, und das Gas muß nach der Oxidation nicht lange auf einem hohen Temperaturniveau gehalten werden, so daß Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden können.

- 5 Erfindungsgemäß erfolgt die Zersetzung von  $N_2O$  im Reaktor zur Oxidation von Ammoniak bei der Oxidationstemperatur, in der Regel bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950, vorzugsweise 800 bis 930, insbesondere 850 bis 920°C. Der Druck beträgt dabei je nach dem Druckniveau, bei dem das Ostwald-Verfahren durchgeführt wird, in der Regel 1 bis 15 bar.

10

Als Edelmetallnetz-katalysator kann jeder zur katalytischen Oxidation von Ammoniak verwendbare Edelmetallnetz-katalysator eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält der Katalysator Platin und gegebenenfalls Rhodium und/oder Palladium als katalytisch aktive Metalle.

15

- Das Edelmetallrückgewinnungsnetz ist vorzugsweise aus Palladium aufgebaut. Der erfindungsgemäß zur Zersetzung von  $N_2O$  eingesetzte Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt aus solchen Katalysatoren, die auch bei Temperaturen von oberhalb 900°C noch ausreichende Aktivität besitzen, um  $N_2O$  bei dieser Temperatur in
- 20 Anwesenheit von NO und/oder  $NO_2$  abzubauen. Erfindungsgemäß geeignete Katalysatoren sind beispielsweise binäre Oxide wie MgO, NiO, ZnO,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_x$ , SrO, CuO/Cu<sub>2</sub>O,  $Al_2O_3$ ,  $Se_2O_3$ ,  $MnO_2$  oder  $V_2O_5$ , gegebenenfalls mit Metalloxiden dotiert, Lanthanidkomplexe wie  $La_2NiO_4$ ,  $La_2CuO_4$ ,  $Nd_2CuO_4$  und
- 25 oxidische Systeme wie CuO-ZuO- $Al_2O_3$ , CoO-MgO, CoO- $La_2O_3$ , CO-ZuO, NiO- $MoO_3$  oder Metalle wie Ni, Pd, Pt, Cu, Ag. Vorzugsweise wird ein Katalysator eingesetzt, wie er in DE-A-43 01 470 beschrieben ist.

- Ein derartiger Katalysator ist z.B. herstellbar durch Vereinigen von  $CuAl_2O_4$  mit
- 30 Zinn, Blei und/oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form, und

anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar. Der Katalysator kann dabei jede geeignete Form aufweisen. Vorzugsweise wird er in Strangform, insbesondere in Form von Sternsträngen eingesetzt. Der bevorzugte Durchmesser der Stränge beträgt 2 bis 10  
5 mm, besonders bevorzugt 3 bis 6 mm. Der Einsatz des Katalysators kann auch in anderen Formen erfolgen, insbesondere auch in der Form eines Wabenkatalysators.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des Katalysators neben  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  Zink, Magnesium, Calcium, Strontium und/oder Barium als Oxid oder Salz oder in  
10 elementarer Form eingesetzt. Dabei ist der Katalysator vorzugsweise edelmetallfrei.

Zur Herstellung des Katalysators setzt man  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ein, das zu 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 80 bis 100 Gew.-% als Spinell vorliegt. Besonders bevorzugt liegt es vollständig als Spinell vor. Das Ver-  
15 mischen mit Zinn, Blei, und/oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 500 bis 1200°C, besonders bevorzugt von 600 bis 1100°C und vorzugsweise bei Drücken von 0,5 bis 10 bar, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Das Vermischen kann beispielsweise durch Versprühen, mechanisches Vermischen, Verrühren,  
20 Verkneten des gemahlenen Festkörpers der Zusammensetzung  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  erfolgen. Besonders bevorzugt ist das Imprägnieren des ungemahlenen Festkörpers. Beim Calcinieren nach der Vermischung mit dem Zusatz ist das Kupfer vorzugsweise zumindest teilweise durch das zusätzliche Metall substituiert. Der fertige Katalysator liegt vorzugsweise zu mindestens 70%, besonders bevorzugt zu mindestens 80%,  
25 insbesondere zu mindestens 90% in einer Spinellphase vor.

Als Elemente der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eignen sich neben Oxiden und den Elementen in metallischer Form auch deren Salze. Beispiele dafür sind Carbonate, Hydroxide, Carboxylate, Halogenide und  
30 oxidische Anionen wie Nitrite, Nitrate, Sulfide, Sulfate, Phosphite, Phosphate, Pyrophosphate, Halogenite, Halogenate und basische Carbonate. Bevorzugt sind

Carbonate, Hydroxide, Carboxylate, Nitrite, Nitrate, Sulfate, Phosphate und basische Carbonate, besonders bevorzugt Carbonate, Hydroxide, basische Carbonate und Nitrate. Besonders bevorzugt liegt das zusätzliche Metall in der Oxidationsstufe +2 vor. Vorzugsweise werden Zn, Mg, Ca, Sr und/oder Ba, insbesondere Zn und/oder  
5 Mg eingesetzt.

Die Herstellung des Ausgangsoxides der Zusammensetzung  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , bevorzugt in Form eines Spinelles, ist beispielsweise aus Z. Phys. Chem., 141 (1984), Seiten 101 bis 103 bekannt. Vorzugsweise wird ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit einer Lösung eines ent-  
10 sprechenden Salzes getränkt. Danach wird das Anion vorzugsweise thermisch zum Oxid zersetzt. Es ist auch möglich, das Salz mit der Aluminiumverbindung zu vermischen (beispielsweise in Suspension mit nachfolgender Sprühtrocknung), zu Verdichten, sodann in die gewünschte Form zu bringen und zu Calcinieren.

15 Vorzugsweise weist der Katalysator 0,1 bis 30 Gew.-% CuO, 0,1 bis 40 Gew.-% des weiteren Metalloxids, insbesondere ZnO, und 50 bis 80 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf.

Besonders bevorzugt ist der Katalysator aus etwa 8 Gew.-% CuO, 30 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgebaut. Neben dem Spinell liegen dabei möglichst geringe  
20 Mengen an CuO und weiterem Metalloxid vor. Vorzugsweise liegen maximal 3,5 Gew.-% CuO und maximal 10 Gew.-% ZnO vor.

Geeignete Katalysatoren sind ferner in DE-A-43 01 469 und EP-A-0 687 499 beschrieben. Weitere Beispiele zur Herstellung erfindungsgemäßer Katalysatoren  
25 können den zitierten Schriften entnommen werden.

Vorzugsweise weist der Katalysator eine BET-Oberfläche von 1 bis  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Die Porosität liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,8 l/g.

30 Im erfindungsgemäßen Reaktor wird der Katalysator vorzugsweise in der beschriebenen Sternstrang-Form als Festbett eingesetzt. Vorzugsweise beträgt dabei



die Schichtdicke des Festbettes 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 10 cm. Die Verweilzeit an dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  ist vorzugsweise kleiner als 0,1 s.

- 5 Die Verwendung des Katalysators direkt im Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak führt zu einem vollständigen Abbau von  $N_2O$ , wobei Stickoxide gebildet werden. Die bei der Oxidation von Ammoniak gebildeten Stickoxide werden an diesem Katalysator nicht abgebaut. Der Katalysator weist eine hohe Aktivität auf. Durch die geringe Schichthöhe des Katalysatorbetts und die bevorzugte Sternstrang-
- 10 Form des Katalysator tritt nur ein geringer Druckabfall im Reaktor auf. Es wird kein zusätzliches Aufheizen oder Abkühlen für die Entfernung von  $N_2O$  benötigt. Da die Reaktoren zur Aufnahme von Katalysatormetzen vorbereitet sind, ist in der Regel kein Umbau einer Salpetersäureanlage erforderlich.
- 15 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

### Beispiel 1

- 20 In einer Laborapparatur wurde Ammoniak in einem Ammoniak-Luftgemisch mit einer Konzentration von 12,5 Vol-% Ammoniak und 87,5 Vol-% Luft an einem Pt/Rh-Netz mit einer Belastung von 37 g/h Ammoniak pro  $cm^3$  Netzfläche bei einer Temperatur von 913°C zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Unmittelbar hinter dem Platinnetz war eine 10 cm hohe Schicht des vorstehend als bevorzugt beschriebenen
- 25 Katalysators aus 8 Gew.-% CuO, 30 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-%  $Al_2O_3$  angeordnet, die das Reaktionsgas bei einer Temperatur von 750°C mit einer Verweilzeit von 0,03 s durchströmte. Vor der Katalysatorschicht betrug die  $N_2O$ -Konzentration 685 ppm; nach der Katalysatorschicht waren noch 108 ppm vorhanden. Der Gehalt an Stickstoffmonoxid blieb vor und nach der
- 30 Katalysatorschicht unverändert.

## Beispiel 2

In einem drucklosen Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der mit einem Platin/Rhodium-Netz als Katalysator und einem Palladium-Netz zur Edelmetallrückgewinnung und einem Wärmetauscher ausgestattet war, wurde zwischen dem Rückgewinnungsnetz und dem Wärmetauscher ein Katalysator-Festbett mit einer Schichtdicke von 9 cm angeordnet. Das Katalysatorbett enthielt den vorstehend als bevorzugt beschriebenen Katalysator aus 8 Gew.-% CuO, 30 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Katalysator wurde als Sternstrang eingesetzt, wobei der Durchmesser des Sternstrangs 4 mm betrug. Der Reaktor wurde mit einem Gemisch aus 12,1 Vol.-% Ammoniak und 87,9 Vol.-% Luft beschickt, die Gasbelastung entsprach 15 t/Tag HNO<sub>3</sub> pro m<sup>3</sup> Edelmetallnetz. Die Temperatur im Reaktor betrug 860°C. Die Verweilzeit am beschriebenen N<sub>2</sub>O-Zersetzungskatalysator lag unter 0,05 s. Die Konzentration an N<sub>2</sub>O am Ausgang des Reaktors betrug 120 ppm.

Bei einer Vergleichsmessung wurde das zusätzliche Katalysatorbett zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O weggelassen. Es ergab sich eine N<sub>2</sub>O Konzentration am Reaktorausgang von 606 ppm.

Die gemessene NO<sub>x</sub>-Konzentration betrug in beiden Fällen 11,28 Vol.-%.

## Patentansprüche

- 5
1. Reaktor für die katalytische Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flußrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallnetzkatalysator und einen Wärmetauscher enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Edelmetallnetzkatalysator und dem Wärmetauscher ein Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  angeordnet ist.
- 10
2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Edelmetallnetzkatalysator und dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  ein Edelmetallrückgewinnungsnetz angeordnet ist.
- 15
3. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  als Festbett in einer Schicht mit einer Höhe von 2 bis 50 cm angeordnet ist.
- 20
4. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  herstellbar ist durch Vereinigen von  $CuAl_2O_4$  mit Zinn, Blei und/oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form, und anschließendes Calcinieren bei einer
- 25
- Temperatur von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar.
5. Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfassend in dieser Reihenfolge
- 30
- einen Reaktor gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
  - eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem

wäßrigen Medium und gegebenenfalls

- eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

- 5 6. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von  $N_2O$  in einem bei der Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxidation von Ammoniak erhaltenen Gasgemisch an einem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , dadurch gekennzeichnet, daß das aus der katalytischen Oxidation von Ammoniak erhaltene heiße Gasgemisch vor einer nachfolgenden Abkühlung mit dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kontaktiert wird.  
10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit an dem Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  kleiner als 0,1 s ist.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung von  $N_2O$  bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950°C und/oder bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  herstellbar ist durch Vereinigen von  $CuAl_2O_4$  mit Zinn, Blei oder einem Element der II. Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1300°C und einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar.  
20  
25
10. Verwendung eines Katalysators, wie er in Anspruch 9 definiert ist, zur Zersetzung von  $N_2O$  in einem Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PLI/EP 99/02544

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 198 05 202 A (STEINMUELLER GMBH L & C) 18 February 1999 (1999-02-18) claims 1,11 ---	1,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6 October 1993 (1993-10-06) ---	1,6
A	DE 195 33 715 A (BASF AG) 13 March 1997 (1997-03-13) cited in the application column 3, line 54 - column 4, line 37 ---	1,6
A	US 5 478 549 A (KOCH THEODORE A) 26 December 1995 (1995-12-26) cited in the application claim 1 --- -/--	1,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 1999

Date of mailing of the international search report

21/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02544

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 359 286 A (NORSK HYDRO AS)  21 March 1990 (1990-03-21)  cited in the application  claim 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02544

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19805202	A	18-02-1999	AU 9341798 A WO 9907638 A	01-03-1999 18-02-1999
EP 0564144	A	06-10-1993	US 5200162 A CA 2092265 A	06-04-1993 02-10-1993
DE 19533715	A	13-03-1997	CN 1200681 A WO 9710042 A EP 0859659 A PL 325600 A	02-12-1998 20-03-1997 26-08-1998 03-08-1998
US 5478549	A	26-12-1995	NONE	
EP 0359286	A	21-03-1990	AT 88660 T DD 284659 A DK 456489 A FI 894290 A,B, IE 64035 B PL 162657 B RO 103833 A RU 2032612 C US 4973457 A	15-05-1993 21-11-1990 17-03-1990 17-03-1990 28-06-1995 31-12-1993 15-07-1993 10-04-1995 27-11-1990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01B21/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHED AREAS

Rechnerierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 198 05 202 A (STEINMUELLER GMBH L & C) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Ansprüche 1,11 ---	1,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) ---	1,6
A	DE 195 33 715 A (BASF AG) 13. März 1997 (1997-03-13) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 54 – Spalte 4, Zeile 37 ---	1,6
A	US 5 478 549 A (KOCH THEODORE A) 26. Dezember 1995 (1995-12-26) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1,6
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- \*E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- \* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

- "X"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

- Y\*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- \*" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

13. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 359 286 A (NORSK HYDRO AS)  21. März 1990 (1990-03-21)  in der Anmeldung erwähnt  Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1,6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02544

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19805202 A	18-02-1999	AU 9341798 A WO 9907638 A	01-03-1999 18-02-1999
EP 0564144 A	06-10-1993	US 5200162 A CA 2092265 A	06-04-1993 02-10-1993
DE 19533715 A	13-03-1997	CN 1200681 A WO 9710042 A EP 0859659 A PL 325600 A	02-12-1998 20-03-1997 26-08-1998 03-08-1998
US 5478549 A	26-12-1995	KEINE	
EP 0359286 A	21-03-1990	AT 88660 T DD 284659 A DK 456489 A FI 894290 A, B, IE 64035 B PL 162657 B RO 103833 A RU 2032612 C US 4973457 A	15-05-1993 21-11-1990 17-03-1990 17-03-1990 28-06-1995 31-12-1993 15-07-1993 10-04-1995 27-11-1990